

公開特許公報

特許
(特許出願より公報発行までの
の期間による特許出願)

(2,000円) 昭和47年12月24日

特許庁長官 三毛 幸 夫 様

1. 発明の名称 硫化ビール系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

住所 広島県大竹市西条2-9
三菱レイヨン小島社名

氏名 井子文雄

(氏名2名)



4. 特許出願人

住所 東京都中央区京橋2丁目8番地
名称 (603) 三菱レイヨン株式会社

代表者 清木喜三郎

5. 代理人

住所 東京都港区芝平町13番地 静光ビル内ビル
電話 504-0721

氏名 助理士(4579) 青木 朗
(氏名2名)

46 001161

⑯特開昭 49-90338

⑭公開日 昭49.(1974)8.23

⑬特願昭 48-1161

⑭出願日 昭47.(1972)12.27

審査請求 未請求 (全24頁)

厅内整理番号

⑮日本分類

6574 48 2503C121.83

7188 45 2603E162.1

7188 45 2603E162.21

方
案
審
査
室

1. 題名	2. 本発明は、主として、硫化ビール系樹脂組成物
2. 本発明の特徴	3. 本発明の組成物は、主成分として、
3. 本発明の組成物	4. 本発明の組成物は、主成分として、
4. 本発明の組成物	5. 本発明の組成物は、主成分として、
5. 本発明の組成物	6. 本発明の組成物は、主成分として、
6. 本発明の組成物	7. 本発明の組成物は、主成分として、
7. 本発明の組成物	8. 本発明の組成物は、主成分として、
8. 本発明の組成物	9. 本発明の組成物は、主成分として、
9. 本発明の組成物	10. 本発明の組成物は、主成分として、
10. 本発明の組成物	11. 本発明の組成物は、主成分として、
11. 本発明の組成物	12. 本発明の組成物は、主成分として、
12. 本発明の組成物	13. 本発明の組成物は、主成分として、
13. 本発明の組成物	14. 本発明の組成物は、主成分として、
14. 本発明の組成物	15. 本発明の組成物は、主成分として、
15. 本発明の組成物	16. 本発明の組成物は、主成分として、
16. 本発明の組成物	17. 本発明の組成物は、主成分として、
17. 本発明の組成物	18. 本発明の組成物は、主成分として、
18. 本発明の組成物	19. 本発明の組成物は、主成分として、
19. 本発明の組成物	20. 本発明の組成物は、主成分として、
20. 本発明の組成物	21. 本発明の組成物は、主成分として、
21. 本発明の組成物	22. 本発明の組成物は、主成分として、
22. 本発明の組成物	23. 本発明の組成物は、主成分として、
23. 本発明の組成物	24. 本発明の組成物は、主成分として、

३८८

卷一 (甲) 未定の書合契(印) 案内書合契の書合契の印

= 残存合物の強度									
(A) 高温					(B) 低温				
濃度	MMA	EAA	MMA	残存合物	MMA	EAA	MMA	残存合物	性質
(a)	70	20	10	3.5	A	6.5	2.0	0.1	A
(b)	50	20	10	3.6	A	6.0	3.9	0.2	A
(c)	35	20	10	3.4	AB	6.0	9.2	0.3	AB
(d)	10	40	60	3.9	B	25	36.2	0.4	BC
(e)	10	20	70	3.6	C	30	24.9	0.3	D
(f)	30	70	0	3.2	A	20	40.1	2.5	A
(g)	70	30	0	3.8	A	35	16.8	1.0	A
(h)	0	40	60	3.5	D	60	8.0	0.15	D

*1) ۱۴۴۰۰۹۹۴۶-۱

ମୁଦ୍ରଣ

$$C = \{0, 1, 2, \dots, \lfloor \frac{1}{2} \log_2 n \rfloor \}$$

3

上記(A)成分の分子量は約70.50と(B)成分の分子量は約72.30
都合で分子量が大きい混合後、過酸化水素を加えて脂質を酸化
新し試料(A)を合成した。既に(最終生成物)は分子量
約70.50と(B)成分以上の重合体混合物とほぼ等しい。用いた試料
の分子量は約70.50と(B)成分の分子量とほぼ等しい。混合後
過酸化水素を加えて脂質を酸化して得られた最終生成物
最終生成物は、(A)成分と(B)成分の重合体混合物の分子
量が(A)成分と(B)成分の分子量の和と等しい。分子量は約70.50と
試料(A)を合成した。分子量は約70.50と(B)成分の分子量
は約72.30と(B)成分の分子量の和と等しい。分子量は約70.50と
試料(A)を合成した。分子量は約70.50と(B)成分の分子量
は約72.30と(B)成分の分子量の和と等しい。分子量は約70.50と
試料(A)を合成した。

15周11月10日(6日) 2-233. R	三江玉堂金22.020.627.20.212
15周11月11日(7日) 2-233. R	三江玉堂金22.020.627.20.212
15周11月12日(8日) 2-233. R	三江玉堂金22.020.627.20.212
15周11月13日(9日) 2-233. R	三江玉堂金22.020.627.20.212
15周11月14日(10日) 2-233. R	三江玉堂金22.020.627.20.212
15周11月15日(11日) 2-233. R	三江玉堂金22.020.627.20.212
15周11月16日(12日) 2-233. R	三江玉堂金22.020.627.20.212
15周11月17日(13日) 2-233. R	三江玉堂金22.020.627.20.212

卷之三

卷之三

卷之三

	等離子物の組成	物性	物理性
(B) 液滴 → (A) 気体	(分)	(%)	(%)
H ₂ A → H ₂ A - 2THA			
水素			
(A)	1.0	2.0	A
(A')	3.0	5.0	A
(A'')	4.5	3.5	A

卷之三

(13) 20. 0. 20. 48. 30. 37. 4. 0.6. 33

卷之三

卷之三

卷之三

卷之三

1361

230

七

卷之三

卷之三

卷之三

卷之三

卷之三

	(A)	(B)	(C)	(D)
1	100	100	100	100
2	100	100	100	100
3	100	100	100	100
4	100	100	100	100
5	100	100	100	100
6	100	100	100	100
7	100	100	100	100
8	100	100	100	100
9	100	100	100	100
10	100	100	100	100
11	100	100	100	100
12	100	100	100	100
13	100	100	100	100
14	100	100	100	100
15	100	100	100	100
16	100	100	100	100
17	100	100	100	100
18	100	100	100	100
19	100	100	100	100
20	100	100	100	100
21	100	100	100	100
22	100	100	100	100
23	100	100	100	100
24	100	100	100	100
25	100	100	100	100
26	100	100	100	100
27	100	100	100	100
28	100	100	100	100
29	100	100	100	100
30	100	100	100	100
31	100	100	100	100
32	100	100	100	100
33	100	100	100	100
34	100	100	100	100
35	100	100	100	100
36	100	100	100	100
37	100	100	100	100
38	100	100	100	100
39	100	100	100	100
40	100	100	100	100
41	100	100	100	100
42	100	100	100	100
43	100	100	100	100
44	100	100	100	100
45	100	100	100	100
46	100	100	100	100
47	100	100	100	100
48	100	100	100	100
49	100	100	100	100
50	100	100	100	100

600) 50 15 5 - - - - - - 30 A. 8.4 9.2

(m) 50 15 — 5 — — — 30 A 19.5 0.3

40	50	5	—	15	—	—	30	A	81	0.2
----	----	---	---	----	---	---	----	---	----	-----

(P) 49.9 20 - - 0.1 - 3.0 A 8.2 0.2

(8) 49.9 20 - - - - A 83 62

[22]

11. 人體測定試驗	2) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
12. 人體測定試驗	3) 75.0% 20次複合(100% A) 試驗 車輪試驗
13. 人體測定試驗	4) 75.0% 20次複合(100% A) 試驗 車輪試驗
14. 人體測定試驗	5) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
15. 人體測定試驗	6) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
16. 人體測定試驗	7) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
17. 人體測定試驗	8) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
18. 人體測定試驗	9) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
19. 人體測定試驗	10) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
20. 人體測定試驗	11) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
21. 人體測定試驗	12) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
22. 人體測定試驗	13) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
23. 人體測定試驗	14) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
24. 人體測定試驗	15) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
25. 人體測定試驗	16) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
26. 人體測定試驗	17) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
27. 人體測定試驗	18) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
28. 人體測定試驗	19) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗
29. 人體測定試驗	20) 量論加正20次複合用1.2 (60°C) 試驗 車輪試驗

11. 人體測定試驗	1) 実施例-15% 15% 試驗 車輪試驗
12. 人體測定試驗	2) 15% 15% 試驗 車輪試驗
13. 人體測定試驗	3) 15% 15% 試驗 車輪試驗
14. 人體測定試驗	4) 15% 15% 試驗 車輪試驗
15. 人體測定試驗	5) 15% 15% 試驗 車輪試驗
16. 人體測定試驗	6) 15% 15% 試驗 車輪試驗
17. 人體測定試驗	7) 15% 15% 試驗 車輪試驗
18. 人體測定試驗	8) 15% 15% 試驗 車輪試驗
19. 人體測定試驗	9) 15% 15% 試驗 車輪試驗
20. 人體測定試驗	10) 15% 15% 試驗 車輪試驗
21. 人體測定試驗	11) 15% 15% 試驗 車輪試驗
22. 人體測定試驗	12) 15% 15% 試驗 車輪試驗
23. 人體測定試驗	13) 15% 15% 試驗 車輪試驗
24. 人體測定試驗	14) 15% 15% 試驗 車輪試驗
25. 人體測定試驗	15) 15% 15% 試驗 車輪試驗
26. 人體測定試驗	16) 15% 15% 試驗 車輪試驗
27. 人體測定試驗	17) 15% 15% 試驗 車輪試驗
28. 人體測定試驗	18) 15% 15% 試驗 車輪試驗
29. 人體測定試驗	19) 15% 15% 試驗 車輪試驗

2.2 部 7.7.2 0.7.6 277-278 0.3.3 3.3.3 3.3.3	2.2 部 7.7.2 0.7.6 277-278 0.3.3 3.3.3 3.3.3
2.2 部 7.7.2 0.7.6 277-278 0.3.3 3.3.3 3.3.3	2.2 部 7.7.2 0.7.6 277-278 0.3.3 3.3.3 3.3.3
2.2 部 7.7.2 0.7.6 277-278 0.3.3 3.3.3 3.3.3	2.2 部 7.7.2 0.7.6 277-278 0.3.3 3.3.3 3.3.3
2.2 部 7.7.2 0.7.6 277-278 0.3.3 3.3.3 3.3.3	2.2 部 7.7.2 0.7.6 277-278 0.3.3 3.3.3 3.3.3
2.2 部 7.7.2 0.7.6 277-278 0.3.3 3.3.3 3.3.3	2.2 部 7.7.2 0.7.6 277-278 0.3.3 3.3.3 3.3.3

届入者名示すに記入せられた。(50)

6. 係組書類の目録

(1) 申 請 書 1通
 (2) 裁 定 状 1通
 (3) 和 文 判 写 1通

7. 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発明者
 住所 佐島県大竹市豊川3丁目2-1
 三愛レイヨン中央寮
 氏名 田 一夫
 住所 佐島県大竹市豊川3丁目2-4
 三愛レイヨン中央アパート
 氏名 豊川 一夫

(2) 代理人
 住所 東京都港区芝翠平町13番地 舞光虎ノ門ビル
 電話 504-0721
 氏名 弁理士(7210) 西 錠 和 之
 住所 同 所
 氏名 弁理士(7070) 内 田 幸 男
 住所 同 所
 氏名 弁理士(7107) 山 口 開 之

手 線 検 正 書 (方式)

昭和68年5月12日

特許庁官 三宅 幸 大 駿

1. 事件の表示

昭和68年特許願第001161号

2. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂樹成物

3. 検正をする者

事件との關係 特許出願人

名称 (608) 三愛レイヨン株式会社

4. 代 理 人

住所 東京都港区芝翠平町13番地 舞光虎ノ門ビル
 電話 504-0721

氏名 弁理士(6539) 井 木 朝 (略)

5. 検正命令の日付 昭和48年9月24日(免送日)

6. 検正の料金 申細書全文

7. 検正の内容 全文検正明細書を提出致し候。

8. 申附書類の目録

全文検正明細書 1通



明細書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.(1) 塩化ビニルあるいは少くとも 80% (重量率、以下同様) 以上の塩化ビニルおよびこれと共重合可能な单量体との共重合体、またはこれらの場合物 90.0 ~ 70 部 (重量部、以下同様)、さらびに

(2) 90 ~ 55 部のメチルメタクリレート (a)、10 ~ 45 部のアクリル酸エチル (b) および 0 ~ 20 部の (c)、(d) と共重合可能な他の单量体 (d) からなる共重合体成分 (d) 9 ~ 51 部とメチルメタクリレートの重合体成分 (d) 1 ~ 49 部とからなり、(d) の单量体成分を重合後その重合率に (d) の单量体成分を添加して重合するか、もしくは (d) の单量体成分を重合後その重合率に (d) の单量体成分を添加し重合して得られる二重重合物 0.1 ~ 80 部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

(1)

80% からなる共重合体成分 (d) からなる重合体組成物を配合してなる加工特性の改良された塩化ビニル系樹脂塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

塩化ビニル樹脂の物理的性質、化学的性質に優れていたために広く用いられているが、加工速度、溶融分解温度に近く、成型加工領域が狭いばかりでなく、ゲル化速度が遅い等の種々の加工上の問題を有している。可塑剤の添加が、これらの欠点の一部を解決することはよく知られているが、可塑剤の挥发、遮蔽等の問題があるほかに、機械的性質が低下する。

一方、いわゆる加工特性の向上を目的として、すなわち、成形品の表面を平滑化し、長時間に亘る成形工程を経ても成形光沢を保持せしめたり、ゲル化速度をはやめたり、調節を可能にしたりする目的を以つて、従来から塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつかが加工助剤として検討されてきた。

しかし、これらはいずれも重大な欠点を有している。即ち、メチルメタクリレートとステレンと

特開昭49-90338 (17)

2.(1) 塩化ビニルあるいは少くとも 80% 以上の塩化ビニルおよびこれと共重合可能な单量体との共重合体、または、これらの混合物 90.0 ~ 70 部、さらびに

(2) 90 ~ 55 部のメチルメタクリレート (a)、10 ~ 45 部のアクリル酸エチル (b) および 0 ~ 20 部の (c)、(d) と共重合可能な他の单量体 (d) からなる共重合体成分 (d) 9 ~ 51 部とメチルメタクリレートの重合体成分 (d) 1 ~ 49 部とからなり、(d) の单量体成分を重合後その重合率に (d) の单量体成分を添加して重合するか、もしくは (d) の单量体成分を重合後その重合率に (d) の单量体成分を添加し重合して得られる二重重合物 0.1 ~ 80 部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は良好な加工特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関するもので、詳しくはメチルメタクリレートの重合体成分 (d) をからにメチルメタクリレート (d) 90 ~ 55 部、アクリル酸エチル (b) 10 ~ 45 部および (c)、(d) と共重合可能な他の单量体 (d) 0 ~

20

(3)

の共重合体を用いる方法 (特公昭50-4148) は、この共重合体添加による常融粘度の低下は極く微少であり、成形品の表面を平滑にする効果が小さい。ステレンとアクリロニトリルとの共重合体を加える方法 (特公昭29-5846) は、樹脂組成物の熱安定性を悪化するほか、ゲル化速度や調節等の加工特性を改善しない。

これらの従来技術に較べると、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は (特公昭40-6811、46-1805)、ゲル化速度の促進効果が大きく、また高齢での引張強度が増大する結果、深被りが可能となり真空成形、異形押出し等に優れた効果を示し、遂に、硬質分野での二次加工性が大幅に改良される。その反面、未ゲル化物 (フィッシュ・アイと呼ばれる) が発生し易く、また特に押出しフィルム成形光沢が失却する等の欠点を有している。特にこれを軟質の塩化ビニル樹脂の配合した場合は、相溶性を殆んど示さないために、表面ポリマーは多数の未

20 ゲル化物となつて存在し、高熱導熱性を著しく低下する。

(4)

する。この意味で軟質分野への適用は極めて困難である。

本発明者等は加工特性の良好を塩化ビニル系樹脂組成物を得るために、加工助剤の相成を構造に關し、広範囲な検討を行つた結果、メチルメタクリレートの重合体成分間をらびに、メチルメタクリレート(a)、アクリル酸エスチル(b)、および必須に応じてこれらと共に重合可能な他の単量体(c)からなる共重合体成分(d)からなる二段重合物あるいは重合体混合物を用いることによつて、硬質のみならず軟質の塩化ビニル樹脂物においても優れた分散性を有しながら、かつゲル化速度が速く、高幅での引張伸長が大きいなどの優れた加工特性が得られることを見出した。

本発明に係る組成物は、

(1) 塩化ビニルあるいは少くとも80%（重合率以下同様）以上の塩化ビニルとこれと共に重合可能な単量体との共重合体又はこれらの混合物9.9～70部（重量部、以下同様）と

(5)

。

樹脂組成物中の構成成分は次のように調査することができる。

1. メチルメタクリレート(a)とアクリル酸エスチル(b)とを主成分とする共重合体(d)を乳化重合後、その重合系にメチルメタクリレート（側成分）を添加して重合するか、もしくはメチルメタクリレート（側成分）を乳化重合後、その重合系に上記(d)の単量体成分を添加重合する。

2. メチルメタクリレート(a)、アクリル酸エスチル(b)を主成分とする共重合体(d)およびオリゴメチルメタクリレート(d)両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後ラテックス状でブレンドし、凝固する。

構成成分(d)の共重合体(d)成分中、メチルメタクリレート(a)が9.0～15.0%でアクリル酸エスチル(b)が1.0～6.5%であることは、塩化ビニル系樹脂組成物に優れた透明性を与える為の大切な要因である。アクリル酸エスチル(b)が上記上限量を超

5 (d) メチルメタクリレート(a)9.0～15.0%、
以上的アクリル酸エスチル(b)1.0～6.5%を
よび(d)、(d)と共に重合可能な他の単量体(c)0～
2.0%とからなる共重合体成分(d)9.9～5.1
%と側メチルメタクリレートの重合体成分1
～4.9%とからなり、(d)の単量体成分を重合後
その重合系に(d)の単量体成分を添加して重
合するか、もしくは(d)の単量体成分を重合後
その重合系に(d)の単量体成分を添加し重合し
て得られる二段重合物、または(d)、側両者の
単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後ラテ
ックス状で混合し凝固して得られる重合体混
合物0.1～6.0%からなることを特徴とする。

かかる樹脂組成物は塩化ビニル系樹脂本来の特
性を損うことなく、これに種々の加工特性を付与
し、しかも、硬質塩化ビニルのみならず軟質塩化
ビニルに対しても優れた分散性を示し、軟質分野
への加工助剤の適用を可能ならしめた点にその意
味がある。

24 以下、本発明に係る樹脂組成物の詳細を説明す
25 (6)

1 えると塩化ビニル樹脂との相溶性が低下する結果、
塩化ビニル系樹脂との混合物の透明性は極端に悪
くなる。しかも、耐熱着色性が悪くなるなどの加工
上の問題をもたらす。

5 本発明によるメチルメタクリレート(a)を9.0～
15.0%とする思想は上記からも明らかをこうに、
優れた透明性、耐熱着色性をらびに分散性を得る
ための必須条件である。

10 以上の理由からアクリル酸エスチル(b)は4.5%
以下でなければならないが、未ゲル化物の発生を
完全に防ぐ為には、少くとも共重合体(d)成分中に
1.0%以上存在しなければならない。これらの事
実は実験例中の表-1、2、3に示されている。

15 (d)成分中のアクリル酸エスチル(b)としては、例
えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、
ヨーパチルアクリレート、インヂチルアクリレ
ート等、エチルヘキシルアクリレート、クロロエチ
ルアクリレート等を挙げるとがであるが、特に
エチルアクリレート、ヨーパチルアクリレートが
好ましい。これらは単独もしくは二種を組合せて
20 (6)

(7)

用いることができる。

(4)成分中に純メチルメタクリレート(b)およびアクリル酸エステル例の他に、本発明の特徴を損わない限度内、すなわち20%以下との他の共重合可能な单量体(d)が存在してもよく、单量体(d)としては、例えばステレン、不飽和ニトリル、セニルエステルなどのモノオレフィンあるいはジビニルベンゼンエナレングリコールジメタクリレート等の多官能性单量体ならびにローナカルメタクリレート、2-エチルヘキサカルメタクリレート等の如きメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

共重合体(4)成分とメチルメタクリレートの重合体(d)との割合は、(4)成分が0.9~5.1%に対しても、(d)成分が1~4.9%である。(4)成分がより多くあることが、未ゲル化物の発生を防ぐために必要である。より多くあると、未ゲル化物が発生し特に軟質配合での分散性が著しく低下する。

ゲル化速度や高さでの伸長を大にする等のいわゆる二次加工性に優れた効果を示るために、(d)成

(9)

量体成分のいずれを先に重合してもよい。

重合体混合物を合成する場合は(4)、(4)单量体成分とをそれぞれ別個に乳化重合後、両重合系をラテックス状で混合して、塗新し用いるのが好ましい。(4)成分の重合系と(4)成分の重合系をそれぞれ独立に塗新後、母体状で混合したものも用いたり、乳化ビニル系樹脂との混合時に両者を同時に加えたりしたものは優れた加工性を示さない。

乳化ビニル系樹脂(I)と(4)成分ならびに(4)成分とからなる重合体組成物(d)との混合方法は一般に行われている方法に従つて行うことと可能で、特に制限はない。得られた乳化ビニル系樹脂組成物は安定剤、漂剤附着強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下、実施例について、本発明を詳細に説明する。

実施例1

搅拌機および攪拌均質器つき反応容器に蒸留水500部、ジアルキルスルホ酸半酸エステルアン

(11)

特開昭49-90338 (19)

分は少くとも1部以上を使用する。1部以下では分散性は良好でも二次加工性が劣る。かくして、(4)成分と(4)成分の相溶効果によつて分散性、透明性あるいは二次加工性に優れた組成物が得られるのである。これらの事実を表-1, 6に示す。

上記二段重合物あるいは混合物は、これを乳化ビニル系樹脂に配合した場合いかなる重合度のものであつても優れた分散性を示すのだが、ゲル化特性、真空成形性等の二次加工性の観点からは、ある程度以上の重合度をもつものが有利である。例えば0.1%/1.00%クロロホルム溶液で5%で測定した過元転速が1.2以上あることが好ましい。二段重合物ならびに混合物を合成する際の乳化重合に際して、乳化剤としては通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては水溶性、油溶性およびレドックス系いずれの重合開始剤を用いることもできる。重合度は連続移動剤、重合速度等常用の方法にて測定できる。

(4)成分と(4)成分からなる二段重合物の合成法は通常のグラフト重合の方法がとられ、(4), (4)重合單

(10)

1 メチルメタクリレート1.5部、過酸化アンモニウム0.2部ならびにメチルメタクリレート8.0部、エマルソクリレート8.0部エーオクチルメルカプタン0.03部とを仕込み容器内を搅拌にて攪拌したのち、搅拌下反応容器を65°Cに昇温し、4時間加熱搅拌して反応を完結させた。(4)の構成要素の共重合体(4)成分の調査)その後、メチルメタクリレート1.0部(4)の構成要素の(4)成分に相当)を8.0分間で連続追加し、添加後更に1時間8.0分搅拌搅拌した後、冷却し生成ラテックスを塗化アルミニウムを用いて塗新し、脱水、水洗、乾燥して、試料(4)を得た。同様な操作にて試料(4), (4)を合成した。但し、試料(4)は5.0部のメチルメタクリレートと8.0部のエマルソクリレートとを乳化重合後、3.0部のメチルメタクリレートを追加重合したものであり、試料(4)は9.5部のメチルメタクリレート8.0部のエマルソクリレートとを乳化重合後、4.5部のメチルメタクリレートを添加重合させたものである。又比較例として同様な操作にて1.0部のメチルメタクリレートと3.0部のエマルソ

(12)

重合度1500)100部、ジオクチルフタリート50部、エポキシ系安定剤6部、滑剤0.8部に上記試料を部を入れ、ヘンシェルミキサーにて105~110℃迄昇温しプレンドを終了した。

以上の塩化ビニル樹脂粗成物を用いて加工性を精査した結果を表-1に示した。

以下余白

リレートとを混合後、80部のメチルメタクリレートを添加重合させて比較例(1)を、10部のメチルメタクリレート、20部のエチルアクリレートを重合後70部のメチルメタクリレートを添加重合させて比較例(2)を合成し、更に、通常の乳化重合の方法にて80部のメチルメタクリレートと10部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(3))70部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(4))ならびにポリメチルメタクリレート(比較例(5))を合成した。

上記試料を0.1%/100=クロロホルム樹液中で25℃にて測定した透光性度はいずれも3.0~4.0の間であつた。上記試料の各8部をボリ塩化ビニル(平均重合度716)100部、ジナチル錠マレート1.8部、パルスステアレート1.0部その他の滑剤0.7部と共にヘンシェルミキサーにて混合し内温180℃にてプレンドを終了し、以下の試験に供した。

又、装置配合としては、ボリ塩化ビニル(平均

(13)

(14)

表-1 (A)成分の重合後(即)成分を添加重合した例

序 番 号	二級重合物の組成		加工特性						
	(A)成分 + (B)成分		未ゲル化物 量%	熱着 色性	(B) 錠 マ レ ー ト 量	(C) ジ ナ チ ル 錠 マ レ ー ト 量	(D) 滑 剤 量		
	#1 MMA	#2 EA-MMA							
本発明例									
(1)	70	80	10	8.5	A	>60	80	0.2	A
(2)	50	30	80	8.6	A	>60	80	0.2	A
(3)	85	20	45	8.4	AB	60	92	0.2	AB
比較例									
(1)	10	80	60	3.8	B	25	86.2	0.6	BC
(2)	10	20	70	3.8	C	30	24.5	0.8	D
(3)	30	70	0	3.2	A	30	40.1	3.5	A
(4)	70	30	0	3.8	A	55	14.8	3.0	A
(5)	0	0	100	3.5	D	>60	80	0.15	D

*1) メチルメタクリレート

*2) エチルアクリレート

*3) $\kappa = 0.10 \times 100 = \text{クロロホルム中}$
での比電 (ミリモ)

(15)

*4) $\kappa = 0 \rightarrow$ 鋼由緒を用いて厚み0.2mm-T-ダイシートを作成 ($C_1 = 1.30$, $C_2 = 1.60$, $C_3 = 1.30$, $C_4 = 1.90$, $\Delta T = 190^\circ\text{C}$)し、未ゲル化物の量を肉眼判定した。ムがまし、Dが無限にある場合で、B,Cはその中間点とする。

*5) 上記T-ダイシートを6×8cmに切りアルミのわくで固定後180℃に調温したセセーラーマン中に入れ熱着色の開始時間を測定した。>60は60分程度に熱着色が開始しないことを意味する。

*6) 上記T-ダイシートを180℃にて加工プレスして厚さ3mmのプレス板を作成しJISK-6714に準じて表面を測定した。基面の小さい粗透明性に優れている。

*7) ナラベンダーマスクオーバーを用いて、温練り温度190℃、回転数30 rpm、充填量60g、予熱5分の条件下で測定したときの温練り抵抗が最大値を示す先の時間値を表わす。数値が小である程ゲル化が早く

(16)

加工が容易であることを示す。

(8) オインテロールを用い、 $160 \times 155^{\circ}\text{C}$ の条件にて10分間温練後、得られたホールシートを $185^{\circ}\text{C} \times 10$ 分の条件で加圧成形し得られたプレス板中の未ゲル化物を肉眼判定した。Aが分散性の良いもの、Dは未ゲル化物が多量認められるもので、B、Cはその中間点である。

この結果より、本発明例は、(A)成分中のエチルアクリレートが優れ量の比較例あるいは一般重合物に比べて分散性、透明性、熱着色性ならびにゲル化特性のいずれにおいても優れるとが明らかである。

実験例2

実験例1と同様を反応容器を用い、蒸留水300部、ジアルキルスルfonyl硫酸銀エステルソーダ塩1.5部、過酸化アンモニウム0.2部ならびにメチルメタクリレート80部、 α -ブチルアクリレート30部、 α -オクチルアルカブタン0.01部とを仕込み空気下 65°C にて1時間継続攪拌し、重合を

(17)

なる試料(+)を合成した。

また同様な操作にて40部の α -ブチルアクリレートと80部の α -ブチルアクリレートとの共重合体70部とポリメチルメタクリレートの80部とから最終生成物がメチルメタクリレート28部と α -ブチルアクリレート42部からなる(A)成分と80部のポリメチルメタクリレート(同成分)とからなる比較例(6)を更に80部のメチルメタクリレートと80部の α -ブチルアクリレートとの共重合体70部とポリメチルメタクリレート80部とからメチルメタクリレート14部、 α -ブチルアクリレート56部、ポリメチルメタクリレート80部とからなる比較例(7)を調製した。この場合、ラテックス混合物を塩化アルミニウムを用いて塩析する際、試料(+)、(+)は極めて容易に塩析し乾燥後の致密度も良好であつたが、比較例(6)、(7)では、混合物の見掛けのガラス転移温度が常温以下になる為に常温で塩析しても凝固物は凝結し易くフレーク状を呈する為に乾燥はクラッシャーにして粉碎してその特性を調べた。

(18)

特開昭49-90338 (21)

完結させた(4)成分)。同様な条件下でメチルメタクリレート100部のみを重合させる(同成分)。

上記(4)成分のラテックス70部と同成分のラテックス80部とをラテックス状で混合後、塩化アルミニウムを用いて塩析し試料(4)を合成した。従つて最終生成物においてはメチルメタクリレート50部と α -ブチルアクリレート10部の(A)成分と80部の同成分との重合体混合物となる。同様にして40部のメチルメタクリレートと40部の α -ブチルアクリレートとの共重合体70部を60部のポリメチルメタクリレートとラテックス状で混合し最終生成物がメチルメタクリレート42部と α -ブチルアクリレート28部の(A)成分と80部の同成分との重合体混合物からなる試料(6)を合成した。さらに80部のメチルメタクリレートと10部の α -ブチルアクリレートからなる共重合体70部と80部のポリメチルメタクリレートをラテックス状で混合し最終生成物が、メチルメタクリレート80部と α -ブチルアクリレート7部の(A)成分と80部の同成分との重合体混合物から

(18)

表-2 (A)成分と同成分との重合体混合物の例

試料番号	重合体混合物の組成 (A)成分 + 同成分		加工特性					
	MMA	α -ブチルアクリレート + MMA	未ゲル化物	分散性	熱着色性	初期ゲル化時間	軟質分散性	
本発明例								
(4)	58	14	80	A	>60	88	0.2	A
(6)	48	28	80	A	80	98	0.2	A
(+)	68	7	80	A	>60	82	0.2	AB
比較例								
(6)	28	42	80	A	40	288	0.4	A
(7)	14	56	80	A	25	360	0.6	A

(9) α -ブチルアクリレート

(A)成分中の α -ブチルアクリレートの量の多い比較例(6)、(7)に比べて、メチルメタクリレートの量が多い本発明例(4)、(+)は量が少なくて透明性に優れており、熱着色性も優れる初期ゲル化時間も早く加工性に優る。

(20)

実施例3

実施例1と同様を乳化剤、触媒、反応容器等を用いて、80部のメチルメタクリレートと20部のローパルアクリレートとの共重合体(Ⓐ成分)ならびにポリメチルメタクリレート(Ⓑ成分)とを乳化重合法によつて合成した。この共重合体(Ⓐ成分)90部と、ポリメチルメタクリレート10部とをラテックス状で混合後塩析して最終生成物がメチルメタクリレート75部、ローパルアクリレート18部のⒶ成分と70部のポリメチルメタクリレート(Ⓑ成分)からなる試料(1)を調製した。同様にして上記共重合体の65部をも5部のポリメチルメタクリレートと混合して、最終生成物が、メチルメタクリレート55部、ローパルアクリレート11部のⒶ成分と65部のⒷ成分とからなる試料(2)を調製した。試料(1)と実施例2に用いたものと同一である。又、上記共重合体の80部を90部のポリメチルメタクリレートとラテックス状で混合し最終生成物がメチルメタクリレート24部、ローパルアクリレート6部の(3)

(21)

成分と、70部のⒶ成分とからなる比較例(8)を、更に80部のメチルメタクリレートと80部のローパルアクリレートとの共重合体を90部をポリメチルメタクリレート10部と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート70部、ローパルアクリレート20部の(4)成分と、70部の(5)成分とからなる比較例(9)を調製した。

又、80部のメチルメタクリレートと20部のローパルアクリレートとの共重合体を塩化アルミニウムを用いて塩析しその70部をポリメチルメタクリレートの塩析物30部とヘンシルミキサーを用いて粉末状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート50部、ローパルアクリレート10部の(6)成分と80部のポリメチルメタクリレートとの粉体混合物からなる比較例(10)を調製した。以上の試料について、実施例1と同様な操作で塩化ビニル樹脂との混合物の加工性を検討した。結果を表-8に示す。

28

(22)

表-8

試験番号	最終重合体混合物の組成 (Ⓐ成分 + Ⓑ成分)		加工特性					
	MMA	DAE + MMA	未 乳 化 物	均 勻 性 色 状	均 勻 性 温 度	均 勻 性 加 工 時 間	軟 質 分 散 性	
本発明例								
(1)	72	18	10	A	>60	90	0.2	A
(2)	56	14	60	A	>60	85	0.2	A
(3)	46	11	45	AB	>60	82	0.2	AB
比較例								
(4)	34	6	70	C	>60	82	0.2	D
(5)	6	24	70	AB	50	285	0.4	AB
(6)	56	14	80	B	60	181	0.6	C

Ⓐ成分がⒷ成分より多くなると未ゲル化物が多くなる(比較例4)、又、(Ⓐ成分中、メチルメタクリレートが过量になると特に難燃性が大となり、透明性が損われる(比較例5))。

粉体状で混合した場合は特に未ゲル化物が発生し易くなり透明性、熱消色性もラテックス状での

(23)

混合物に較べて劣る。これらに対し本発明例はすべての加工特性を満足している。

実施例4

実施例1と同じ反応条件下にて、まず10部のメチルメタクリレートを重合させた(Ⓐ成分)。次に70部のメチルメタクリレートと80部の2-エチルヘキシルアクリレートとの混合物を1時間にわたり攪拌し、二重重合物を得た。同様な操作にて80部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート50部、2-エチルヘキシルアクリレート20部との混合物を添加混合させて試料(1)を、又、45部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート55部と2-エチルヘキシルアクリレート20部との混合物を添加させて、試料(2)を調製した。

同様な操作にて70部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート10部とローパルアクリレート30部との混合物で比較例(4)を、又、60部のメチルメタクリレートを重合後20部の2-エチルヘキシルアクリレートを添

加熱させて比較例(12)を試験した。試料(1)と同様を操作して加工性を検討した結果を表す。

表-4 (B)成分の重合体(A)成分の添加量の例

試料番号	二段重合物の組成		加工特性					
	固定分	(A)成分	粘度	透明性	溶剤	溶化時間	成形	
	MMA ← MMA + 2EHA	*10	ガル	透明	溶剤	時間	成形	
未添加								
(a)	10	70	20	A	>40	85	02	A
(b)	80	50	20	A	>40	84	02	A
(c)	35	35	20	A	60	84	02	A
比較例								
(d)	70	10	20	AB	45	238	04	B
(e)	30	6	20	AB	80	696	04	B

*10 2-エチルヘキシルアクリレート

(B)成分中、2-エチルヘキシルアクリレートが複数量の割合、すなはち、比較例(11)付箇に
(25)

1144 W49-90338 (23)

透明が大で成形性が劣るほか、熱と均一化するこ
とが大きな欠点である。比較例(12)についても同
様なことを言える。2-エチルヘキシルアクリレ
ートが複数量に加えようまじ分が付かない本試験
ではすべての加工操作について比較例を用いる。

各試験2-エチルヘキシルアクリレートを加えようる重
合体組合(11)、(b)、(c)、(d)、(e)を用い、加
工条件を比較した。結果を表-5に示す。いずれも
加工条件良好であつた。

以下余白

(26)

表-5 (A)成分のモノマー組成の例

試料番号	重合体組合物の組成				加工特性		
	(A)成分 *11 + *12 + *13 + *14 + *15 MMA, MA, AN, St, BMA, DVB, EDMA	+ (B)成分 MMA	未 ガル	固 化	溶 化時間		
(f)	50 20 — — —	—	80	A	83	02	
(g)	50 15 5 — —	—	90	A	84	02	
(h)	50 15 — 5 —	—	80	A	105	03	
(i)	50 5 — — 15	—	80	A	81	02	
(j)	499 20 — — 0.1	—	80	A	82	02	
(k)	499 99 — — 0.1	—	80	A	83	02	

*11 メチルアクリレート

*12 アクリロニトリル

*13 スチレン

*14 ハーフメタクリレート

*15 ヴィニルベンゼン

*16 エチレングリコールジメタクリレート

実験例 6

本章明によりて示される組合の加工特性につい

(27)

て、一部として実験例2で合成した試料(4)を用
いた場合の検討結果を以下に示す。試料(4)を主
重合組合を比較的としてある。

1) 実験例1に示した条件にて2.5g押出機にて成形したT-ダイカートを1mm厚に加圧ガル
スルタシベル脱片を用いて12.5mにて引張
試験(引張速度5.0mm/分、試長20mm)を行つ
たところ、試料(e)を含まない場合の伸長が
200%であるのに対して試料(4)を含む試
料は460%の伸長を示した。

2) 更に加圧ガルス板を用いて16.0gにて加圧機、
真空成形をひとところ試料(4)を含むもの
ものは物理的破れが生じてあつたが試料(d)
を含む試料は平滑りが少くである。

3) オリゴ化ビニル(平均重合度7±5)9.0g、
MBS樹脂(メチルメタクリレート+グリジエン+
スチレン共重合樹脂)「メタガルビ-200」、
三羟丙基(0.6g)1.0gとジオウキル
メルカプチド(安定剤)1.5g、エボキシ樹脂
剤1.5g、メチルステアリート1.0g、油酸等
24

(28)

のポリグリコールエスチル 0.5 部に試料 (d) を 1 部混合し、0.4 のブロー成形機を用いてブロー成形性のテストを行つたところ、試料 (d) を含む場合は 8 時間運転してもブローポトルの表面は美しい光沢があり成形性も良好であつたが、試料 (d) を含まぬものは運転開始後、約 1 時間でポトルの表面が肌荒れし、フローマークが顯著になつた。即ち、試料 (d) を配合することにより長時間、安定な運転が可能である。

4) 塩化ビニル樹脂 (平均重合度 1200) 100 部、錫系安定剤 2.2 部、ブチルステアレート 0.7 部、ステアリン酸 0.8 部を上記市販の耐候性耐衝撃性改質材 1.0 部と共に試料 (d) を 1 部混合し、4.0 mm 振出機にて中空パイプを成形したところ、試験つやの良くケル化の進んだパイプが長時間に亘つて成形できた。試料 (d) を含まぬものはフローマークの多い光沢のないパイプを与えた。

5) 實施例 1 で示した軟質配合にて試料 (d) を 8 部含むロールシートを同様な条件で作成後 8 —

厚に加圧プレスし、シール試片とおして 80 ℃にて引張り試験を行つたところ強度、伸度共に試料 (d) を含むものが大であつた。

6) 塩化ビニル含量 1.0 % の塩化ビニル系共重合体 (平均重合度 800) 100 部、ジブチル錫ステアレート 3.2 部ブチルステアレート 1.0 部、ステアリン酸 0.5 部と共に試料 (d) 8 部を混合し、得られた塩化ビニル系樹脂組成物のケル化速度をプラスチコーダーを用いて測定したところ 0.8 分で屈曲抵抗が最大値を示しケル化は良好であつた。試料 (d) を含まぬものは、ケル化が遅く、屈曲抵抗が最大値を示すまで 3.5 分要した。

特許出願人

三井レイヨン株式会社

特許出願代理人

弁理士 青木 朝
弁理士 西郷 和之
弁理士 内田 幸男
弁理士 山口 昭之

(80)

(39)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.